

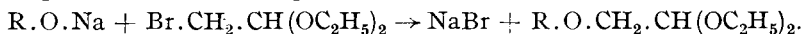
165. Paul Schorigin und W. Korschak: Zur Kenntnis der Äther der Oxy-aldehyde und ihrer Acetale.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejew-Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 25. März 1935.)

Die Äther der Oxy-aldehyde vom Typus $R.O.[CH_2]_n.CO.H$ und ihre Acetale, $R.O.[CH_2]_n.CH(O.R')_2$, sind bis jetzt noch sehr wenig untersucht, obgleich einige von diesen Verbindungen angenehmen, blumen-artigen Geruch besitzen und in der Parfümerie Verwendung finden. Außerdem könnte man die Radikale R und R' in weiten Grenzen planmäßig variieren und dabei gewisse Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Struktur und Geruch auffinden.

Am besten sind die Acetale der Äther des Glykolaldehyds, $R.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, bekannt. Verschiedene Forscher¹⁾ haben die Acetale mit $R = C_2H_5$, $m-C_8H_{17}$, C_6H_{11} , $C_6H_5 \cdot CH_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, C_6H_5 ; *o*- und *p*- $CH_3O \cdot C_6H_4$, $\beta-C_{10}H_7$ dargestellt und durch Hydrolyse mit verd. Säuren die entsprechenden freien Aldehyde erhalten. Die Acetale sind durch Einwirkung von Brom-acetaldehyd-diäthylacetal auf Na-Alkoholate (bzw. -Phenolate), bisweilen unter katalytischer Mitwirkung von Cu-Pulver, dargestellt worden:



Wir haben nach diesem Verfahren das Glykolaldehyd-geranyl-äther-diäthylacetal, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, und durch seine Verseifung den freien Glykolaldehyd-geranyläther, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2.O.CH_2.CO.H$ synthetisiert. Das Acetal ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, rosen-artigem Geruch; der freie Aldehyd riecht ähnlich dem Acetal, aber mit harzigem Beigeruch.

Von den Acetalen der Äther des β -Oxy-propionaldehyds, $R.O.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ ist unseres Wissens nur ein Repräsentant, und zwar mit $R = C_2H_5$, beschrieben²⁾. Wie haben nun eine Reihe von diesbezüglichen Acetalen mit $R = C_6H_5$, *o*-, *m*- und *p*- $CH_3 \cdot C_6H_4$, α - und $\beta-C_{10}H_7$, $C_6H_5 \cdot CH_2$, *i*- C_5H_{11} durch Erhitzen der Gemische von entsprechenden Na-Alkoholaten (bzw. -Phenolaten) mit β -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal dargestellt. In der Tabelle (S. 839) sind die physikalischen Eigenschaften dieser Acetale zusammengestellt.

Alle diese Acetale bilden farblose Flüssigkeiten, nur ein Acetal, mit $R = \beta-C_{10}H_7$, ist fest (Schmp. 24—25°). Wie auch in anderen Fällen, wird der Geruch mit steigendem Molekulargewicht von R immer schwächer; die Derivate des Naphthalins sind fast geruchlos. Bemerkenswert sind die hohen Exaltationen der Molrefraktionen der Naphthyläther. Die Acetale sind sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Alkalien. Ihr Geruch erleidet beim Lagern keine Veränderung; nur ein Acetal, mit $R = i-C_5H_{11}$, nimmt mit der Zeit, wohl infolge allmählicher Zersetzung, einen die Schleimhäute reizenden Geruch an.

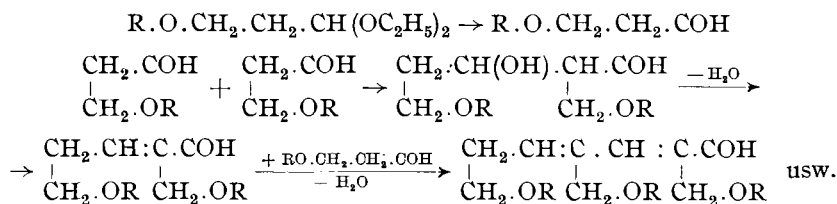
¹⁾ Pinner, B. **5**, 150 [1872]; Autenrieth, B. **24**, 162 [1891]; Pomeranz, Monatsh. Chem. **15**, 740 [1894]; Stoermer, B. **30**, 1703 [1897]; Sabetay, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 1162, **47**, 214 [1930], Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 617 [1932]; Palfray, Sabetay, Rotbart, C. **1933**, II 539; Rotbart, C. **1933**, II 1500.

²⁾ Newbery, Chamot, Journ. Amer. chem. Soc. **12**, 522.

Die Acetale vom Typus $R.O.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

R =	Sdp.	Spez. Gew.	n_D	MR ber.	MR gef.	Geruch
C_6H_5	126° (6 mm)	1.0145 (12°)	1.4935 (12°)	63.66	64.19	erfrischend, nach Wasser-Melone
<i>o</i> - CH_3 . C_6H_4	165° (18 mm)	0.9930 (19°)	1.486 (19°)	68.18	68.9	schwach, nach Blumen
<i>m</i> - CH_3 . C_6H_4	150° (5 mm)	0.9893 (19°)	1.487 (19°)	68.18	69.27	schwach, nach Blumen
<i>p</i> - CH_3 . C_6H_4	137° (3 mm)	1.0051 (18°)	1.487 (18°)	68.18	68.22	sehr schwach
α - $C_{10}H_7$	145° (2 mm)	1.0608 (18°)	1.550 (18°)	78.9	82.27	fast geruchlos
β - $C_{10}H_7$	166° (2 mm)	1.0561 (30°)	1.546 (30°)	78.9	82.15	" "
$C_6H_5.CH_2$. . .	114° (2 mm)	0.9908 (18°)	1.485 (18°)	68.18	68.95	rosen-artig
<i>i</i> - C_5H_{11}	111° (6 mm)	0.8932 (12°)	1.429 (12°)	62.55	62.89	sehr stark, nach verbranntem Tabak

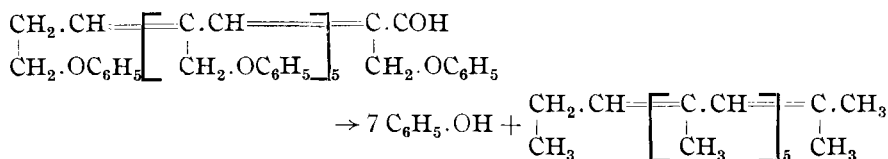
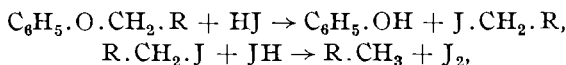
Bei der Einwirkung von verd. Säuren werden statt der entsprechenden freien Aldehyde deren Zersetzungsprodukte erhalten, z. B.: $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5.OH + CH_2:CH.CO.H + 2 C_2H_5.OH$. Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid werden die Produkte der Acetolyse: Phenylacetat (Ausbeute etwa 87% d. Th.) und Äthylacetat (Ausbeute etwa 50% d. Th.) erhalten. Mit konz. Schwefelsäure geben die Acetale stark gefärbte (rote, braune u. s. w.) Lösungen, die beim Verdünnen mit Wasser farblose (bzw. schwach gefärbte), flockige Fällungen abscheiden. Die ausführliche Untersuchung dieser Fällungen ergab, daß sie nach folgendem Schema entstandene Kondensationsprodukte sind:



Die Kondensation vollzieht sich nicht nur bei der Einwirkung von Schwefelsäure, sondern auch beim Kochen mit $ZnCl_2$ -Lösung in Essigsäure und sogar beim bloßen Erhitzen auf 250°. Ist $R = C_6H_5$, so entsteht ein Kondensationsprodukt aus 7 Struktur-Einheiten, $C_{63}H_{58}O_8$, ist $R = C_6H_5.CH_2$, ein solches aus 6 Struktur-Einheiten, $C_{60}H_{62}O_7$, und wenn $R = \beta$ - $C_{10}H_7$, ist ein solches aus 2 und 3 Struktur-Einheiten, $C_{26}H_{22}O_3$ und $C_{39}H_{32}O_4$. Der Kondensationsgrad vermindert sich also mit wachsendem Molekulargewicht von R. Die von uns angenommene Struktur der Kondensationsprodukte wurde beim $[\beta$ -Oxy-propionaldehyd]-phenyläther-diäthylacetal durch folgende experimentelle Befunde bestätigt:

- 1) Die Elementar-analyse und die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes ergaben die der Formel $C_{63}H_{58}O_8$ entsprechenden Resultate;
- 2) Die quantitative Bestimmung der Aldehydgruppen nach der jodometrischen Methode von E. Meyer beweist die Anwesenheit einer COH-Gruppe im

Molekül $C_{63}H_{58}O_8$; 3) Die Bestimmung der Anzahl von Doppelbindungen nach der Brom-Methode von Mc. Ilhiney ergab die Anwesenheit von nur etwa 5 Doppelbindungen anstatt 6; die Ursache dieser Abweichung liegt wahrscheinlich in der unvollkommenen Anhydrierung der Gruppen $-CH(OH) \cdot CH <$; diese Annahme wurde durch die Bestimmung der Hydroxylgruppen nach der Methode von Zerewitinoff, die die Anwesenheit von etwa 1% (OH) in unserem Produkte zeigte, bestätigt. 4) Beim Erhitzen der Verbindung $C_{63}H_{58}O_8$ im zugeschmolzenen Rohr mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor wurden Phenol und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, Sdp.₂ 185—195°, von der Zusammensetzung $C_{21}H_{32}$ erhalten. Die Entstehung dieser Produkte vollzieht sich wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Selbstverständlich wird die oben angeführte Struktur dem Kohlenwasserstoff nur in erster Annäherung zugeschrieben, da bei den Versuchsbedingungen verschiedene Umlagerungen stattfinden können. Etwas befremdend dürfte erscheinen, daß die Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffs bei der Einwirkung von HJ unverändert bleiben; die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich die, daß wir verhältnismäßig kleine Mengen von HJ, eine nicht sehr hohe Temperatur (180°) und eine kurze Einwirkungszeit angewandt haben.

Da die gewonnene Kohlenwasserstoff-Fraktion in verhältnismäßig weiten Grenzen siedete — außer der oben erwähnten Hauptfraktion wurde auch ein Vorlauf erhalten (die Molekulargewichts-Bestimmung ergab das einem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{28}$ entsprechende Resultat), so ist klar, daß das Material durchaus nicht einheitlich war, sondern aus den Produkten verschiedener Kondensationsgrade bestand.

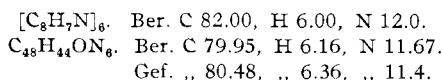
Das verhältnismäßig niedrige Molekulargewicht unserer Kondensationsprodukte entspricht vollkommen der bekannten Tatsache, daß bei den Prozessen der sog. Multi-kondensation³⁾ nur selten Moleküle mit einer 25 überschreitenden Zahl von Struktur-Einheiten entstehen, dagegen bei echter Polymerisation (sog. Makro-polymerisation) der Polymerisationsgrad bisweilen 1000 überschreitet (Staudinger).

Der von uns aufgeklärte Typus der Kondensation findet sich wahrscheinlich auch in manchen anderen Fällen; so haben Wohl und Lange⁴⁾ bei der Verseifung des Phenylamino-acetales, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, anstatt des zu erwartenden Indols, eine amorphe Masse erhalten, deren Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf die Formel $[C_8H_7N]_6$ hinwies; das Produkt soll also nach Wohl und Lange durch Abspaltung von Wasser aus Phenylamino-acetaldehyd ($C_8H_9ON - H_2O = C_8H_7N$) und

³⁾ Chalmers, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 912 [1934].

⁴⁾ B. **40**, 4729 [1907].

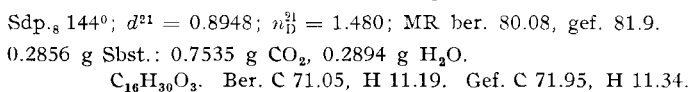
daraufliegende Polymerisation entstehen. Nimmt man aber auch hier denselben Mechanismus der Kondensation an, wie in unserem Fall, so erhält das Produkt von Wohl und Lange eine andere Formulierung: $6 \text{ C}_8\text{H}_9\text{ON} - 5 \text{ H}_2\text{O} = \text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{ON}_6$, und man kann leicht erkennen, daß die von den genannten Autoren gewonnenen Analysen-Resultate viel besser auf unsere Formel stimmen:



Beschreibung der Versuche.

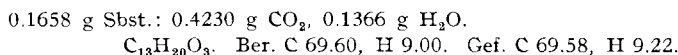
1) Glykolaldehyd-geranyläther-diäthylacetal.

Das Alkoholat des Geraniols haben wir durch Zusammenwirken von Geraniol mit einer alkohol. Lösung von Na-Alkoholat erhalten. In 250 ccm absol. Alkohol wurden 23 g Na aufgelöst, 226 g Geraniol zugefügt und Alkohol, zuletzt im Vakuum, abdestilliert. Zu dem erhaltenen Na-Alkoholat des Geraniols wurden 152 g Chlor-acetaldehyd-diäthylacetal und 1 g Cu-Pulver zugesetzt und das Reaktionsgemisch 6—7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten und Ausgießen in Wasser wurde das Produkt mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung ausgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit mit dem Geruch nach Rosen.



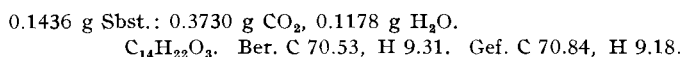
2) [β -Oxy-propionaldehyd]-phenyläther diäthylacetal.

Zu einer Lösung von 1 Mol NaOH in 3 Mol Phenol wurde 1 Mol β -Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal zugesetzt und das Gemisch zuerst 2 Stdn. auf dem Wasserbade, dann 7—8 Stdn. im Ölbade (160 — 170°) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ein Überschuß von konz. Natronlauge zugefügt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand 2-mal im Vakuum fraktioniert. Man erhält schließlich 135 g β -Phenoxy-acetaldehyd-diäthylacetal, Sdp.₆ 126° ; löslich in Alkohol und Äther, ist mit Wasserdampf flüchtig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure hat eine schön rote Farbe und entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung eines farblosen Kondensationsproduktes (s. S. 842).



Beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes erhält man etwa 35 g β -Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal zurück.

3) [β -Oxy-propionaldehyd]-*o*-tolyläther-diäthylacetal: Die Darstellungsweise, durch Zusammenwirken von Na-*o*-Kresolat mit β -Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal, war dieselbe, wie soeben beschrieben. Die Eigenschaften des Produktes sind in der Tabelle auf S. 839 angeführt.



4) [β -Oxy-propionaldehyd]-*m*-tolyläther-diäthylacetal: Die Arbeitsweise war dieselbe, wie oben beschrieben.

0.1538 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.1290 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₃. Ber. C 70.53, H 9.31. Gef. C 70.93, H 9.38.

5) [β -Oxy-propionaldehyd]-*p*-tolyläther diäthylacetal: Da uns nur eine kleine Menge reines *p*-Kresol zur Verfügung stand, so haben wir das Na-*p*-Kresolat nach Sabetay aus *p*-Kresol und einer alkohol. Lösung von Na-Alkoholat dargestellt. Die weitere Verarbeitung war dieselbe, wie früher. Aus 54 g *p*-Kresol und 83 g β -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal haben wir schließlich 65 g des reinen Produktes erhalten, dessen Konstanten ebenfalls in der Tabelle angeführt sind.

0.1646 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.1326 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₃. Ber. C 70.53, H 9.31. Gef. C 70.68, H 9.01.

6) [β -Oxy-propionaldehyd]- α -naphthyläther - diäthylacetal: Na- α -Naphtholat wurde nach Sabetay dargestellt und wie oben mit β -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal umgesetzt.

0.2074 g Sbst.: 0.5696 g CO₂, 0.1470 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₃. Ber. C 74.40, H 8.09. Gef. C 74.90, H 7.93.

7) [β -Oxy-propionaldehyd]- β -naphthyläther - diäthylacetal: Die Darstellungsweise aus β -Naphthol war dieselbe wie im vorigen Falle. Das Produkt erstarrte nach der Vakuum-Destillation krystallinisch; naphthalin-ähnliche Blättchen (aus Alkohol), Schmp. 24—25°.

0.2206 g Sbst.: 0.6072 g CO₂, 0.1601 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₃. Ber. C 74.40, H 8.09. Gef. C 75.07, H 8.12.

8) [β -Oxy-propionaldehyd]-benzyläther-diäthylacetal: Die Darstellung aus Benzylalkohol war dieselbe, wie in den früheren Beispielen.

0.2200 g Sbst.: 0.5730 g CO₂, 0.1808 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₃. Ber. C 70.53, H 9.31. Gef. C 71.03, H 9.20.

9) [β -Oxy-propionaldehyd]-*i*-amyläther-diäthylacetal: 1 g-Atom Na wurde in 6 Molen *i*-Amylalkohol aufgelöst, 1 Mol β -Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal hinzugefügt usw.

0.1614 g Sbst.: 0.3880 g CO₂, 0.1732 g H₂O.

C₁₂H₂₆O₃. Ber. C 66.00, H 12.01. Gef. C 65.56, H 12.01.

10) Kondensation der [β -Oxy-propionaldehyd]-phenyläther-diäthylacetals: 35 g Acetal wurden in 200 g 88-proz. Schwefelsäure unter Rühren und Kühlen eingetroppt, die dunkelrote Masse in kaltes Wasser ausgegossen, das weiße Produkt abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet; leichtes, weißes Pulver, Ausbeute 21 g. Zum Reinigen wurde das Produkt mehrmals in Benzol aufgelöst und durch Hinzufügen von Petroläther ausgefällt. Auch unter dem Mikroskop konnten wir keine Krystalle bemerken; löst sich leicht in Benzol, Xylol, Chloroform auf, ist aber schwer löslich in Alkohol; fast unlöslich in Äther, Ligroin, Essigsäure und unlöslich in Wasser. Zeigt als Aldehyd mit mehreren konjugierten Doppelbindungen die Erscheinung der Halochromie: seine farblose Lösung in Benzol färbt sich beim Durchleiten von trockenem HCl rot.

Bei Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel wurde ein Gemisch von 20 g Acetal, 25 g ZnCl₂ und 100 g Eisessig 10—15 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurde Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion

zugesetzt, mit Wasser verdünnt, die weißen Flocken abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet; die Ausbeute auch in diesem Falle ist die theoretische. Das Produkt ist nach allen seinen Eigenschaften mit dem vorigen identisch, nur ist sein Molekulargewicht etwas kleiner. Die gleiche Kondensation vollzieht sich auch beim bloßen Erhitzen des Acetals, z. B. beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (Sdp. 240°); auch beim Destillieren im Vakuum verbleibt im Kolben eine dunkle, harzige Masse, aus der man durch Lösen in Benzol und Ausfällen durch Zusatz von Petroläther ein gelbliches Pulver mit ähnlichen Eigenschaften erhalten kann.

0.2002, 0.2251 g Sbst. (H₂SO₄-Produkt): 0.5912, 0.6650 g CO₂, 0.1160, 0.1320 g H₂O.
C₆₃H₅₈O₈. Ber. C 80.22, H 6.20. Gef. C 80.54, 80.56, H 6.48, 6.56.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung (in Benzol) ergab 938, 982 (H₂SO₄-Produkt), 823 (ZnCl₂-Produkt), 899 (Erhitzungs-Produkt); ber. für C₆₃H₅₈O₈ 942.

Jodometrische Bestimmung von Aldehydgruppen nach E. Meyer: 0.4368 g Sbst. (H₂SO₄-Produkt), 0.0164 g Phenyl-hydrazin. — C₈₂H₅₇O₇.COH ber. 3.51% COH, gef. 3.76%.

Bei der Bestimmung von Äthoxygruppen nach Zeisel wurde deren Fehlen festgestellt.

10 g Kondensationsprodukt, 12 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und 3 g roter Phosphor wurden im zugeschmolzenen Rohr 4 Std. bis auf 180° erhitzt. Das Produkt wurde mit Natronlauge versetzt und mit Äther ausgezogen. Aus der alkalischen Lösung wurden 2 g Phenol, aus der ätherischen Schicht etwa 3.5 g einer vaselin-ähnlichen Substanz isoliert, die beim Destillieren in Vakuum (3 mm Druck) folgende Fraktionen lieferte: I. 20—90°... , 0.2 g; II. 106—140°... , 0.9 g; III. 160—220°... , 1.9 g. Die dritte Fraktion ging bei erneuter Destillation bei 185—195° (2 mm) über; vaselin-ähnliche, nach Kerosin riechende Masse, die bei 30—40° dünnflüssig wird, in ätherischer Lösung blaue Fluoreszenz zeigt und Brom-Wasser entfärbt; $d_{15}^{20} = 0.9978$.

0.1178 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

C₂₁H₃₂. Ber. C 88.65, H 11.35. Gef. C 88.21, H 10.38.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung (in Campher, nach Rast) ergab 284; ber. für C₂₁H₃₂ 306; bei der Mol.-Gew.-Bestimmung der II. Fraktion wurde 244 gefunden; ber. für C₁₈H₂₈ 240.

11) Kondensation des [β -Oxy-propionaldehyd]-benzyläther-diäthylacetals: Das Kondensationsprodukt wurde beim Eintropfen von 5 g Acetal in 50 g 90-proz. Schwefelsäure erhalten; leichtes, hellgraues Pulver, welches Brom-Wasser entfärbt und ammoniakalische Ag₂O-Lösung reduziert.

0.1176 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₆₀H₆₂O₇. Ber. C 80.49, H 6.99. Gef. C 79.96, H 6.91.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung (in Campher, nach Rast) ergab 910; ber. für C₆₀H₆₂O₇ 894.

12) Kondensation des [β -Oxy-propionaldehyd]- β -naphthyl-äther-diäthylacetals: 10 g geschmolzenes Acetal wurde in 100 g kalter 90-proz. Schwefelsäure eingetropft. Die orangefarbene Lösung wurde in Wasser eingegossen usw. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch

von Benzol und Petroläther wurde das Produkt in Sphärokrystallen erhalten; Schmp. 200°.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung (in Benzol) ergab 410; ber. für $C_{26}H_{22}O_3$ 382.

Bei der Vakuum-Destillation des Acetals bleibt im Kolben ein harziger Rückstand zurück, aus welchem durch mehrfaches Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther das Kondensationsprodukt erhalten wurde.

0.1440 g Sbst.: 0.4382 g CO_2 , 0.0706 g H_2O .

$C_{39}H_{32}O_4$. Ber. C 82.94, H 5.71. Gef. C 82.99, H 5.49.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung (in Benzol) ergab 612; ber. für $C_{39}H_{32}O_4$ 564.

166. N. A. Preobrashenski, A. M. Poljakowa und W. A. Preobrashenski: Über die Alkaloide der Jaborandi-Blätter, VI. Mitteil.: Die Synthese der *racem.* Homo-pilopsäure.

[Aus d. „Lasyn“-Institut d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R. für Erforsch. pflanzl. u. tierisch. Stoffe.]

(Eingegangen am 14. März 1935.)

Zur Synthese der *racem.* Homo-pilopsäure wählten wir das gleiche Verfahren wie vor einem Jahr für die Synthese der *racem.* Homo-isopilopsäure, d. h. den Weg von der *racem.* Pilopsäure über ihr Chlorid zum Aldehyd, dann zum Alkohol, seinem Halogenderivat, schließlich zum Nitril und Ester¹⁾. Alle diese Reaktionen haben wir durchgeführt, doch gelangten wir zu einer Säure, die als identisch mit der *racem.* Homo-isopilopsäure erkannt wurde. Es findet also in irgend einem Stadium der Reaktionsfolge eine räumliche Umgruppierung statt. Alle Zwischenprodukte stellen Flüssigkeiten dar, deren Identifizierung oder Unterscheidung von den entsprechenden Derivaten der *racem.* Homo-isopilopsäure-Reihe nach den beiderseitigen Konstanten äußerste Schwierigkeiten bietet da eine Destillation sogar im Hochvakuum zur Isomerisierung führen kann; deshalb mußte zur Feststellung, in welchem Stadium die räumliche Umgruppierung stattfindet, die Einwirkung der verschiedenen, im Laufe der Synthese zur Anwendung gelangenden Faktoren auf das betreffende räumliche System einer speziellen Untersuchung unterzogen werden. Es wurde das Verhalten der Pilopsäure bei der Einwirkung von Phosphortribromid, Wasserstoff (+Palladium-Katalysator), Jod, Kaliumcyanid, Schwefelsäure, Salzsäure, sowie beim Erhitzen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß eine Umgruppierung der Pilopsäure zur Iso-pilopsäure stattfindet bei längerem Erhitzen oder bei der Vakuum-Destillation, sowie bei der Einwirkung von Phosphortribromid oder schließlich bei längerem Kochen mit Säuren. Die übrigen, oben erwähnten Faktoren rufen, falls die Reaktion bei niedriger Temperatur ausgeführt wird, keine Isomerisation hervor. Es ist interessant, daß auch in dem Falle, als für die genannten Reaktionen die beständige *d*-Iso-pilopsäure verwendet worden war, die räumliche Umgruppierung eingetreten ist, so daß die erhaltene Homo-pilopsäure sich als *racem.* Homo-isopilopsäure erwies.

¹⁾ B. 67, 710—714 [1934].